



Docket No.: 21581-00298-US1

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:  
Koji Yonehara et al.

Application No.: 10/621,399

Confirmation No.: 2449

Filed: July 18, 2003

Art Unit: 1764

For: LIQUID PHASE OXYGENATION REACTION  
USING TUNGSTEN SPECIES

Examiner: Not Yet Assigned

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

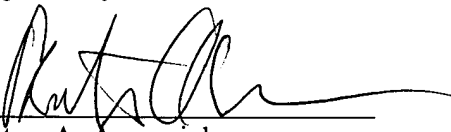
Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2002-209987	July 18, 2002

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: 2-10-03

Respectfully submitted,

By   
Burton A. Amernick

Registration No.: 24,852  
CONNOLLY BOVE LODGE & HUTZ LLP  
1990 M Street, N.W., Suite 800  
Washington, DC 20036-3425  
(202) 331-7111  
(202) 293-6229 (Fax)  
Attorney for Applicant

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 7月18日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-209987  
Application Number:

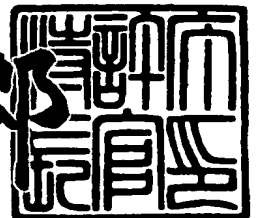
[ST. 10/C]: [JP 2002-209987]

出願人 株式会社日本触媒  
Applicant(s):

2003年 7月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3056129

【書類名】 特許願

【整理番号】 K8847

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07D301/12

【発明の名称】 タングステン種の溶出抑制方法

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 米原 宏司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 住田 康隆

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100112025

【弁理士】

【氏名又は名称】 玉井 敬憲

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0004002

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 タングステン種の溶出抑制方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 タングステン種を必須成分とする触媒を用いて過酸化水素による酸化反応を反応溶液中で行うに際し、該タングステン種の反応溶液中への溶出を抑制する方法であって、

該タングステン種の溶出抑制方法は、該タングステン種を多孔質担体に担持させ、かつ、該触媒にタングステン種及び多孔質担体構成元素以外の第三元素を含有させる

ことを特徴とするタングステン種の溶出抑制方法。

【請求項 2】 前記第三元素は、1 族、2 族、3 族、4 族、12 族、13 族、14 族、15 族、16 族及び17 族からなる群より選択される少なくとも一種の元素である

ことを特徴とする請求項 1 記載のタングステン種の溶出抑制方法。

【請求項 3】 前記触媒は、300～500℃の温度で焼成した触媒であることを特徴とするタングステン種の溶出抑制方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、タングステン種の溶出抑制方法に関する。より詳しくは、過酸化水素による酸化反応における触媒成分のタングステン種の反応溶液中への溶出を抑制する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

タングステン原子を必須とする化合物であるタングステン種は、各種の反応において触媒活性を示し、これをアルミナ等の担体に担持させた担持体が気相反応における石油クラッキングやアルケンの異性化・不均化の触媒として使用できることが広く知られている。このような触媒を用いた気相反応について、例えば、T. Yamaguchi、Y. Tanaka 及び K. Tanabe、J. Cata

1.、65 (1980) (米) p. 442-447や、L. L. Murrell、D. C. Grenoble、C. J. Kim、C. Dispensiere, Jr、J. Catal.、107 (1987) (米) p. 463-470に開示されている。

#### 【0003】

一方、液相反応において、アルミナ担持タングステン触媒を用いてエチレン性二重結合を少なくとも1つ有する化合物を過酸化水素を酸化剤としてエポキシ化反応を行うことによりエポキシ化合物を製造する方法は有用な方法であり、これに関して以下のように開示されている。

#### 【0004】

米国特許第2870171号明細書(1959)には、エチレン結合を有する化合物を過酸化水素と反応させることによりエポキシ化合物を製造する方法に関し、アリルアルコールと過酸化水素とのモル比を1.5:1とし、水と過酸化水素とのモル比を35:1とし、担持触媒を用いて60℃でエポキシ化反応を行ったことが開示されている。このエポキシ化反応においては、収率が過酸化水素に対するモル%で27~31%となり、過酸化水素の転化率が97.8~99.1%となったことが記載されている。担持触媒において、タングステン種としては、 $H_2WO_4$ 、 $NaHWO_4$ 、 $NH_4HWO_4$ 、 $Na_2WO_4$ 、ヘテロポリタングステン酸、ヘテロポリタングステン酸のアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩等が挙げられ、実施形態にタングステン酸が挙げられ、また、担体としては、アルミナ、活性炭、マグネシア、ジルコニア、シリカアルミナ、粘土が挙げられ、実施形態にアルミナが挙げられている。

#### 【0005】

欧州特許出願公開第0109273号明細書(1984)には、 $Q_3XW_4O_{24-2n}$  (Qは、第4級オニウム塩のカチオンを表し、Xは、P又はAs原子を表し、nは、0、1又は2を表す。)で表される化合物をアルミナ等の不活性物質に担持させ、過酸化水素を用いるオレフィン化合物のエポキシ化触媒として用いることが開示されている。

#### 【0006】

国際公開第93/00338号パンフレット(1993)には、過酸化水素及びタングステン触媒を用いるエポキシ化反応に関し、シクロヘキセン、シクロオクテン又は1-オクテンを基質とし、基質と過酸化水素とのモル比を1:1又は1:2とし、メタノール又はt-ブタノール溶媒中において60℃でエポキシ化反応を行ったことが開示されている。このエポキシ化反応においては、転化率が基質のモル%で23~98.1%となり、エポキシ化の選択率が基質に対するモル%で7~92%となったことが記載されている。担持触媒において、タングステン種としては、 $M_3PW_nMo_{12-n}O_{40}$  (Mは、カウンターアニオンを表す。)等のタングステンを含むヘテロポリ酸が挙げられ、実施形態に $H_3PW_{12}O_{40}-Al_2O_3$ 、 $H_3PWMo_{11}O_{40}-Al_2O_3$ 、 $H_3PW_{12}O_{40}-Mg\ silicate$ 、 $(CP)_3PW_{12}O_{40}-Al_2O_3$ 、 $H_3PW_{12}O_{40}-ZrPO_4$ 、 $H_3PW_{12}O_{40}-SnO_2$ 、 $H_3PW_{12}O_{40}-Al(OH)_3$ 、 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ 、 $H_3PW_6Mo_6O_{40}-Al_2O_3$ 、 $H_3PMo_{12}O_{40}-SiO_2$ 等が挙げられ、また、担体としては、IIa族、IIb、IIIB、IVa及びIVbの元素の固体や強塩基性樹脂から選ばれる有機基材が挙げられ、実施形態に $Al_2O_3$ が挙げられている。

#### 【0007】

しかしながら、このような触媒は、工業的な製造において通常では再利用されることになるが、触媒成分であるタングステン種が反応溶液中へ溶出することとなり、これにより触媒の活性が低下して再利用できないこととなる。タングステン種は高価なものであることから、触媒を再利用できるようにすることが望まれる。国際公開第93/00338号パンフレット(1993)には、触媒を焼成することにより、米国特許第2870171号明細書(1959)における触媒を焼成しない方法と比較すると触媒成分の溶出が抑制されることが記載されているが、国際公開第93/00338号パンフレット(1993)に記載された方法や米国特許第2870171号明細書(1959)に記載された方法よりも触媒成分の溶出を更に抑制することができるようにする工夫の余地があった。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、タングステン種を必須成分とする触媒を用いて過酸化水素による酸化反応を反応溶液中で行うに際し、触媒の活性の低下を抑制して触媒の再利用ができるように触媒成分のタングステン種の反応溶液中への溶出を抑制する方法を提供することを目的とするものである

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、過酸化水素による酸化反応を反応溶液中で行うときに用いる触媒を種々検討するうち、多孔質担体とタングステン種とを必須成分とする触媒が、タングステン種が活性点となって液相反応における酸化反応に効果的であることに着目し、これに該必須成分、すなわち多孔質担体やタングステン種を構成する元素とは別の特定の元素を共存させると、触媒成分であるタングステン種が反応溶液中へ溶出することが抑制され、これに起因して触媒の活性の低下が抑制されて触媒がより再利用できるようになることを見だし、上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達したものである。なお、M. M. Ostromecki、L. J. Burcham、I. E. Wachs、N. Ramanani、J. G. Ekerdt、J. Mol. Catal. A: Chem.、132 (1998) (蘭) p. 43-57には、アルミナに担持したタングステン酸化物の触媒において、第二成分である金属酸化物の添加物がある場合とない場合とについての分子構造の分析に関して報告されているが、該触媒が液相反応における酸化反応に用いることができる点について開示はなく、また、過酸化水素による酸化反応を反応溶液中で行うときに用いる触媒に関し、触媒成分の反応溶液中への溶出を抑制する方法についてはこれまでに検討されたことはない。これに対して本発明は、高価なタングステン種を有効に再利用できる工業的に有用な方法であり、過酸化水素による酸化反応を反応溶液中で行うときに用いる触媒の活性の低下が抑制されて触媒がより再利用できることになるという有利な効果を奏することができる方法である。

#### 【0010】

すなわち本発明は、タングステン種を必須成分とする触媒を用いて過酸化水素による酸化反応を反応溶液中で行うに際し、上記タングステン種の反応溶液中への



溶出を抑制する方法であって、上記タングステン種の溶出抑制方法は、上記タングステン種を多孔質担体に担持させ、かつ、上記触媒にタングステン種及び多孔質担体構成元素以外の第三元素を含有させるタングステン種の溶出抑制方法である。

以下に、本発明を詳述する。

#### 【0011】

本発明のタングステン種の溶出抑制方法においては、タングステン種を必須成分とする触媒を用いて過酸化水素による酸化反応を反応溶液中で行うことになる。このような過酸化水素による酸化反応としては、エチレン性二重結合を少なくとも1つ有する化合物の酸化反応が挙げられ、これによりエポキシ化合物を製造することができる。このように過酸化水素によりエチレン性二重結合を少なくとも1つ有する化合物の酸化反応を行ってエポキシ化合物を製造する形態は、本発明の好ましい実施形態である。

#### 【0012】

本発明のタングステン種の溶出抑制方法においては、上記タングステン種を多孔質担体に担持させ、かつ、上記触媒にタングステン種及び多孔質担体構成元素以外の第三元素を含有させることになる。すなわち本発明において用いる触媒は、多孔質担体とタングステン種とを必須成分とし、かつ該必須成分を構成する元素とは別の少なくとも一種の元素（第三元素）を有するものである。本発明においては、このような触媒を1種用いてもよく、2種以上用いてもよい。

#### 【0013】

上記触媒の好ましい形態としては、第三元素が、1族、2族、3族、4族、12族、13族、14族、15族、16族及び17族からなる群より選択される少なくとも一種の元素である形態が挙げられ、より好ましくは、2族、3族、12族、14族及び15族からなる群より選択される少なくとも一種の元素である形態が挙げられる。元素としては、好ましくは、Mg、Ca、Zn、P、Pb、Sn、La、Sb及びBiからなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、より好ましくはP、Pb、Sn、La、Sb及びBiからなる群より選択される少なくとも一種の元素である形態であり、更に好ましくは、第三元素がPbであ

る形態である。

なお、上記「族」は、18族長周期型周期表における族を意味する。

【0014】

上記触媒の好ましい形態としてはまた、多孔質担体にタングステン種と第三元素とを担持した形態である。なお、上記触媒は、多孔質担体、タングステン種及び第三元素を有し、これらを主成分とすることが好ましいが、本発明の作用効果を奏する限り触媒調製過程で生じる不純分や、他の成分を含有していてもよい。

【0015】

上記触媒の必須成分である多孔質担体としては、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ )、チタニア ( $\text{TiO}_2$ )、シリカ、粘土、酸化亜鉛、酸化錫、活性炭、ゼオライト、イオン交換樹脂や、シリカーアルミナ等の複合酸化物等が挙げられ、1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、エポキシ化合物を製造する場合には、アルミナを必須とすることが好ましい。また、タングステン種としては、タングステン原子を必須とする化合物であって、過酸化水素による酸化反応を反応溶液中で行うときに活性点となり得るものであればよい。

【0016】

上記触媒中のタングステン種の含有量としては、触媒が用いられる酸化反応の種類やタングステン種の種類等により適宜設定することになるが、多孔質担体100重量部に対してタングステン種が0.1重量部以上であることが好ましく、また、50重量部以下であることが好ましい。より好ましくは、1重量部以上であり、また、40重量部以下である。また、第三元素の含有量としては、タングステン種や第三元素の種類等により適宜設定することになるが、タングステン種100重量部に対して1重量部以上であることが好ましく、また、1000重量部以下であることが好ましい。より好ましくは、10重量部以上であり、また、500重量部以下である。

【0017】

上記触媒を調製する方法としては、多孔質担体にタングステン種及び第三元素を担持することにより行うことができる。担持方法としては、(1) タングステン種の担持前に担体に第三元素を担持させる方法、(2) タングステン種の担持後

に担体に第三元素を担持させる方法、(3) タングステン種と第三元素とを同時に担体に担持させる方法が挙げられ、多孔質担体やタングステン種、第三元素の種類等により適宜設定すればよい。また、本発明における触媒を調製する際には、多孔質担体にタングステン種及び第三元素を担持した後、焼成を行うことが好ましい。これにより、触媒成分の溶出をより抑制することができることになる。

#### 【0018】

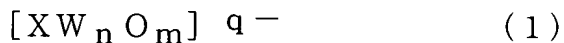
上記触媒の調製における焼成の温度としては、300～500℃とすることが好ましい。本発明において用いられる触媒としては、このような300～500℃の温度で焼成した触媒が好適である。焼成の温度は、より好ましくは、330℃以上であり、また、470℃以下である。

#### 【0019】

上記触媒の調製方法において、タングステン種を担持する際に用いる化合物としては、タングステン酸やその塩、タングステン原子を有するヘテロポリオキシメタレートアニオンの塩が好適であり、また、第三元素を担持する際に用いる化合物としては、該第三元素の酸や塩が好適であり、中でも、酸、塩化物塩、硝酸塩、酢酸塩が好適である。これらはそれぞれ1種又は2種以上を用いることができる。

#### 【0020】

上記タングステン酸やその塩としては、 $\text{H}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ や $[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2[\text{WO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2[\text{WO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{O}$ 等が好適であり、タングステン原子を有するヘテロポリオキシメタレートアニオンとしては、下記一般式(1)；



(式中、Xは、珪素原子又はリン原子を表す。(n, m)は、無欠損の場合は(12, 40)、一欠損構造部位を有する場合は(11, 39)、二欠損構造部位を有する場合は(10, 36)、三欠損構造部位を有する場合は(9, 34)である。qは、正の整数である。)で表されるケギン型ヘテロポリオキシメタレートアニオンであることが好ましい。なお、qは、元素Mの価数によって決まることになる。これらの中でも、エポキシ化合物の製造に用いる場合には、 $[\gamma-S$

$[W_{10}O_{36}]^{8-}$ 、 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 、 $[PW_9O_{34}]^{9-}$ が好適である。

#### 【0021】

上記ヘテロポリオキソメタレートアニオンの塩を形成する対カチオンとしては、プロトン、アルカリ金属カチオン（リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン）、アルカリ土類金属カチオン（ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン）や、第四級アンモニウム塩（テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、トリブチルメチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩、トリラウリルメチルアンモニウム塩、ベンジルトリメチルアンモニウム塩、ベンジルトリエチルアンモニウム塩、ベンジルトリブチルアンモニウム塩）、第四級フォスフォニウム塩（テトラメチルフォスフォニウム塩、テトラエチルフォスフォニウム塩、テトラプロピルフォスフォニウム塩、テトラブチルフォスフォニウム塩、テトラフェニルフォスフォニウム塩、エチルトリフェニルフォスフォニウム塩、ベンジルトリフェニルフォスフォニウム塩）、第四級アルセン、セチルピリジニウム塩等の有機カチオンを含むカチオンが好適である。カチオンは、1種類又は2種類以上用いることができる。これらの中でも、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウム塩が好適である。

#### 【0022】

以下では、本発明の好ましい実施形態として上記触媒を用い、エチレン性二重結合を少なくとも1つ有する化合物を過酸化水素により酸化してエポキシ化合物の製造を行う場合における反応基質、製造条件等について説明する。

#### 【0023】

上記反応基質であるエチレン性二重結合を少なくとも1個有する化合物としては、非環式であっても環式有機化合物であってもよく、例えば、炭化水素、エステル、アルコール、エーテル、ハロゲン置換炭化水素等の1種又は2種以上用いることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、ブタジエン類、1-ヘキセン、1-ペンテン、イソプレン、ジイソブチレン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、

1-エトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-アイコセンプロピレンのトリマー及びテトラマー類、1,3-ブタジエン等の末端にエチレン性二重結合を有する直鎖アルケン；2-ブテン、2-オクテン、2-メチル-2-ヘキセン、2,3-ジメチル-2-ブテン等の分子内部にエチレン性二重結合を有するアルケンや分岐アルケン；シクロペンテン、シクロヘキセン、1-フェニル-1-シクロヘキセン、1-メチル-1-シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロペンタジエン、シクロデカトリエン、シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、メチレンシクロプロパン、メチレンシクロペンタン、メチレンシクロヘキサン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキサン、シクロオクテン、ノルボルネン等の脂環式オレフィン性炭化水素等が挙げられる。これらの中でも、炭素数2～15の不飽和炭化水素が好ましい。より好ましくは、炭素数2～12の不飽和炭化水素である。

#### 【0024】

上記エチレン性二重結合を少なくとも1個有する化合物はまた、例えば、-COOH、-CN、COOR、-OR（Rは、アルキル、シクロアルキル、アリール又はアリルアルキル置換基を表す）等の基や、アリール、アリルアルキル、ハロゲン、ニトロ、スルホン酸、カルボニル（例えばケトン、アルデヒド）、ヒドロキシル、エーテル基を有していてもよい。このような化合物として、例えば、アリルアルコール、塩化アリル、アリルメチルエーテル、アリルビニルエーテル、ジアリルエーテル、アリルフェニルエーテル、メタクリル酸メチル、アクリル酸等が挙げられる。

#### 【0025】

また上記エチレン性二重結合を少なくとも1個有する化合物としては、炭素-炭素の二重結合を含む炭素数6以上のアリール化合物を用いることもできる。このような化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の置換スチレン類、ジビニルベンゼン類、スチルベン、アラルケン類；炭素-炭素の二重結合を有するアミン類、チオール類、サルファイド類、ジサルファイド類、Se、Te、SbやAsを有する化合物、ホスフィン類、ホスファイト類等が挙げられる。

。

#### 【0026】

上記過酸化水素の使用形態としては、実用的には、0.01～70重量%の水溶液、アルコール類の溶液が好適であるが、100%の過酸化水素も使用可能である。

#### 【0027】

上記過酸化水素の使用量としては、反応基質であるエチレン性二重結合を少なくとも1個有する化合物中のエチレン性二重結合に対するモル比（反応基質中のエチレン性二重結合のモル数／過酸化水素のモル数）が100／1以上となるようにすることが好ましく、より好ましくは、10／1以上である。また、1／100以下となるようにすることが好ましく、より好ましくは、1／50以下である。

。

#### 【0028】

上記触媒の使用量としては、触媒中のタングステン種に対する反応基質であるエチレン性二重結合を少なくとも1個有する化合物中のエチレン性二重結合のモル比（反応基質中のエチレン性二重結合のモル数／タングステン種のモル数）が、100000／1以上となるようにすることが好ましく、より好ましくは、10000／1以上である。また、1／10以下となるようにすることが好ましく、より好ましくは、1／1以下である。

#### 【0029】

上記エポキシ化合物の製造における反応方法としては、溶媒中で、エチレン性二重結合を少なくとも1個有する化合物及び過酸化水素に触媒を接触させることによりエポキシ化反応を行うことが好ましい。また、本発明では固体触媒を用いるので、触媒を固相とし、反応基質や過酸化水素等の反応物をガス相や液相とするいわゆる不均一系反応で行うことになる。

#### 【0030】

上記反応溶液における溶媒としては、水及び／又は有機溶媒を用いることになる。有機溶媒としては、1種又は2種以上を用いることができ、反応基質であるエチレン性二重結合を少なくとも1個有する化合物や、過酸化水素等の酸化剤、生

成したエポキシ化合物とは反応しないものが好ましい。このような有機溶媒としては、メタノール、エタノール、ノルマル又はイソプロパノール、第3級ブタノール等の炭素数1～6の第1、2、3級の一価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のエチレンオキシド、プロピレンオキシドが開環したオリゴマー類；エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸エチル、多価アルコールの蟻酸エステル又は酢酸エステル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン等のケトン類；ジメチルホルムアミド、ニトロメタン、ニトリル類等の窒素化合物；リン酸トリエチル、リン酸ジエチルヘキシル等のリン酸エステル等のリン化合物；クロロホルム、ジクロロメタン、二塩化エチレン等のハロゲン化炭化水素；ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン等の脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環式炭化水素等が好適である。

#### 【0031】

上記溶媒の中でも、水、炭素数1～4のアルコール類、1,2-ジクロロエタン、ヘプタン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等や、これらの混合物を用いることが好ましい。より好ましくは、水と必要により水に可溶な溶媒とを含む水系溶媒を用いることである。水が存在する場合は、場合によって相間移動触媒や界面活性剤を共存させることも可能である。

#### 【0032】

上記エポキシ化反応における反応系（反応溶液）は、中性～酸性であることが好ましい。本発明においては、上記触媒を用いることにより反応系を酸性とすることができ、更に反応系中に酸性物質を加えてもよい。酸性物質としては、ブレンステッド酸、ルイス酸等が好適であり、1種又は2種以上を用いることができる。ブレンステッド酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸等の鉱酸；酢酸、安息香酸、ギ酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、スルホン酸等の有機酸類；ゼオライト類、混合酸化物類等の無機酸類等が好適であ

り、ルイス酸としては、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化ホウ素化合物、塩化アンチモン化合物、塩化第二スズ、フッ化アンチモン、亜鉛やチタンの化合物、ゼオライト類、混合酸化物等が好適である。更に無機、有機酸性塩を用いることもできる。

#### 【0033】

上記エポキシ化反応における反応条件としては、反応温度は、0℃以上が好ましく、より好ましくは、室温以上である。また、250℃以下が好ましく、より好ましくは、180℃以下である。反応時間は、数分以上が好ましく、また、150時間以内が好ましい。より好ましくは、48時間以内である。反応圧力は、常圧以上が好ましく、また、 $2 \times 10^7$  Pa 以下が好ましい。より好ましくは、 $5 \times 10^6$  Pa 以下である。また、減圧下で反応を行うこともできる。

#### 【0034】

本発明において製造されるエポキシ化合物は、触媒の活性の低下を抑制して触媒の再利用ができるように触媒成分の反応溶液中への溶出を抑制して製造されたものであり、各種の工業製品の製造において用いる中間体や原料として好適なものである。このようなエポキシ化合物としては、エチレングリコールやポリエチレングリコールの原料となるエチレンオキシドや、ポリエーテルポリオール類を得るための原料となるプロピレンオキシド等が工業的に重要であるが、これらのエポキシ化合物は、溶剤や界面活性剤の原料として重要な工業製品の一つであるプロピレングリコール、ジプロピレングリコール等のアルキレングリコール類やアルコールアミン類の製造における重要な中間体でもある。また、このようなエポキシ化合物の中でも分子内にエポキシ基以外の官能基を有する化合物は、それら官能基の反応性を活かして種々の誘導体を合成できる中間体として利用でき、例えばアリルアルコールの二重結合がエポキシ化されたグリシドールは、グリシジルエーテル、グリシジルエステル、グリセリンエーテル、グリセリンエステル、ジヒドロキシプロピルアミンなど、医薬品及びその中間体、塗料、接着剤、半導体用UV硬化剤等の原料として有用な物質である。

#### 【0035】

#### 【実施例】



以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は、「重量部」を意味するものとする。

### 【0036】

#### <調製法1>

(1) 第三元素を含む酸又は塩 1.3 mmol を水 50 mL に溶解（不溶の場合は塩酸又は硝酸を添加）させ、担体である  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  10 g を加えて水を減圧下留去した。その後 500℃ で 2 時間焼成した。第三元素を含む酸又は塩としては、リン酸又は Ca、Sb、Pb、Zn、Sn、La、Bi の硝酸塩や酢酸塩を使用した。

(2)  $\text{H}_2\text{WO}_4$  1.5 g に水を 40-50 mL 加え、80℃ に加熱した後アンモニア水を加えて pH を 7 に設定した。再度 80℃ に加熱しアンモニア水を加えて pH を 7 に設定した。

(3) 室温に戻した後、不純物を濾過した。

(4) (3) の溶液に (1) で得られた固体 3.0 g を加えて 60℃ で 1 時間攪拌した。

(5) 減圧濾過後、得られた白色固体を 120℃ で 6 時間乾燥し 400℃ で 3 時間焼成した。

このようにして調製した触媒を、以下  $\text{WO}_4/\text{M-Al}_2\text{O}_3$  と記述する (M = Ca、Sb、Pb、Zn、Sn、P、La、Bi)。

### 【0037】

#### <調製法2>

(1)  $\text{K}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$  1.5 g に水を 40-50 mL 加え、濃硝酸水溶液で pH を 3 に設定した。

(2) (1) の溶液に担体である  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  3.0 g を加えて 60℃ で 1 時間攪拌した。

(3) 減圧濾過後、得られた白色固体を 120℃ で 6 時間乾燥し 400℃ で 3 時間焼成した。

(4) 金属塩 0.39 mmol を水 50 mL に溶解させ、(3) で得られた固体

全量を加えて水を減圧下留去した。その後120℃で6時間乾燥し400℃で3時間焼成した。このようにして調製した触媒を、以下M/γ-SiW<sub>10</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と記述する(M=Pb、Mg、La)。金属塩はPb、Mg、Laの硝酸塩や酢酸塩を使用した。

#### 【0038】

##### <調製法3>

(1) 金属塩 1.3 mmol を水 50 mL に溶解させ、担体であるγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 g を加えて水を減圧下留去した。その後500℃で2時間焼成した。金属塩はPb、Laの硝酸塩を使用した。

(2) H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 1.5 g に35%過酸化水素水 8 mL を加えて60℃で1時間攪拌した。

(3) (2) の溶液に水 20 mL を加え、(1) で得られた固体 3.0 g を加えて60℃で1時間攪拌した。

(4) 減圧濾過後、得られた白色固体を120℃で6時間乾燥し400℃で3時間焼成した。

このようにして調製した触媒を、以下Na<sub>2</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O/M-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と記述する(M=Pb、La)。

#### 【0039】

調製法1～3で得られた触媒を用い、以下の条件によりアリルアルコールの過酸化水素酸化を行った。結果を表1に示す。

アリルアルコール: 10 mmol

過酸化水素水溶液: 2 mmol

水: 2 mL

反応温度: 2 時間

触媒: 100 μmol

#### 【0040】

【表 1】

	触媒	収率 (%) $\text{H}_2\text{O}_2$ 基準	選択性 (%)		溶出量 (%)
			グリシドール	アクロレイン	
実施例 1	$\text{WO}_4/\text{Ca}-\text{Al}_2\text{O}_3$	71	91	9	0.90
実施例 2	$\text{WO}_4/\text{Sb}-\text{Al}_2\text{O}_3$	68	91	9	0.51
実施例 3	$\text{WO}_4/\text{Pb}-\text{Al}_2\text{O}_3$	66	93	7	0.098
実施例 4	$\text{WO}_4/\text{Zn}-\text{Al}_2\text{O}_3$	66	90	10	0.90
実施例 5	$\text{WO}_4/\text{Sn}-\text{Al}_2\text{O}_3$	63	91	9	0.32
実施例 6	$\text{WO}_4/\text{P}-\text{Al}_2\text{O}_3$	62	91	9	0.23
実施例 7	$\text{WO}_4/\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$	53	92	8	0.18
実施例 8	$\text{WO}_4/\text{Bi}-\text{Al}_2\text{O}_3$	44	90	10	0.52
比較例 1	$\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	73	92	8	0.94

【0041】

【表 2】

	触媒	収率 (%) $\text{H}_2\text{O}_2$ 基準	選択性 (%)		溶出量 (%)
			グリシドール	アクロレイン	
実施例 9	Pb/ $\gamma\text{-SiW}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	66	89	11	2.5
実施例 10	Mg/ $\gamma\text{-SiW}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	58	94	6	7.0
実施例 11	La/ $\gamma\text{-SiW}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	54	87	13	3.6
比較例 2	$\gamma\text{-SiW}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	73	90	10	17.6

【0042】

【表 3】

	触媒	収率 (%) $\text{H}_2\text{O}_2$ 基準	選択性 (%)		溶出量 (%)
			グリシドール	アクロレイン	
実施例 12	$\text{Na}_2 [\text{WO} (\text{O}_2)_2 (\text{H}_2\text{O})_2]_2 \text{O} / \text{Pb} - \text{Al}_2\text{O}_3$	63	90	10	0.015
実施例 13	$\text{Na}_2 [\text{WO} (\text{O}_2)_2 (\text{H}_2\text{O})_2]_2 \text{O} / \text{La} - \text{Al}_2\text{O}_3$	53	91	9	0.03
比較例 3	$\text{Na}_2 [\text{WO} (\text{O}_2)_2 (\text{H}_2\text{O})_2]_2 \text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$	63	93	7	0.04

【0043】

表 1～3 において、溶出量とは、触媒に担持したタングステン種 100 質量% に対して、反応溶液中に溶出したタングステン種の量（質量%）を意味する。

【0044】

表 1～3 より、タングステン種とは別の元素を担持した触媒においては、無機酸化物及びタングステン種から構成される触媒に比べて触媒成分（タングステン種）の溶出が抑制された。

【0045】

【発明の効果】

本発明のタングステン種の溶出抑制方法は、上述の構成よりなり、タングステン種を必須成分とする触媒を用いて過酸化水素による酸化反応を反応溶液中で行うに際し、触媒の活性の低下を抑制して触媒の再利用ができるように触媒成分の反応溶液中への溶出を抑制することができる方法であり、例えば、各種の工業製品の製造において用いる中間体や原料として好適なエポキシ化合物の製造において有用な方法である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 タングステン種を必須成分とする触媒を用いて過酸化水素による酸化反応を反応溶液中で行うに際し、触媒の活性の低下を抑制して触媒の再利用ができるように触媒成分のタングステン種の反応溶液中への溶出を抑制する方法を提供する。

【解決手段】 タングステン種を必須成分とする触媒を用いて過酸化水素による酸化反応を反応溶液中で行うに際し、該タングステン種の反応溶液中への溶出を抑制する方法であって、該タングステン種の溶出抑制方法は、該タングステン種を多孔質担体に担持させ、かつ、該触媒にタングステン種及び多孔質担体構成元素以外の第三元素を含有させるタングステン種の溶出抑制方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-209987
受付番号	50201057209
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 7月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 7月18日

次頁無



特願 2002-209987

出願人履歴情報

識別番号

[000004628]

1. 変更年月日 1991年 6月11日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒
2. 変更年月日 2000年12月 6日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒